

ПЕРВАЯ ПРЕМИЯ

ПЛОТНОСТЬ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ПРОТОННОГО ПРОВОДНИКА $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$

Матвеев Е. С., Орлова К. А., Кочетова Н. А.

Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

Egor.Matveev@urfu.ru

Аннотация: Получены композиты на основе индатов бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$. Определена плотность керамических образцов, исследованы электрические свойства. Установлено, что композиционная керамика обладает высокой плотностью и улучшенными электрическими характеристиками.

Ключевые слова: композиционный электролит, плотность керамики, протонная проводимость

DENSITY AND ELECTRICAL CHARACTERISTICS OF COMPOSITE CERAMICS BASED ON PROTONIC CONDUCTOR $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$

Matveev E., Orlova K., Kochetova N.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Egor.Matveev@urfu.ru

Abstract: The composites based on barium indates $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ and $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ were prepared. A density of the ceramic samples was determined, their electrical properties were investigated. The composite ceramics was found to have high density and improved electrical characteristics.

Key words: composite electrolyte, ceramics density, protonic conductivity

В настоящее время большой интерес вызывают сложные оксиды с перовскитоподобной структурой, которые в сухой атмосфере проявляют кислородно-ионную проводимость, а в водосодержащей атмосфере способны взаимодействовать с парами воды и проявлять протонную проводимость. Протонные электролиты могут быть использованы в качестве мембран твердооксидных топливных элементов, газовых сенсоров и др. Требования,

предъявляемые к данным материалам: механическая прочность, высокая химическая и механическая стабильность, высокая протонная проводимость в средней области температур.

В данной работе была поставлена цель получить композиты на основе известного протонного проводника индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, изучить влияние гетерогенной добавки на плотность керамических образцов и их электрические свойства. Сложный оксид $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ характеризуется разупорядочением кислородной решетки, то есть наличием структурных вакансий кислорода, которые при высоких температурах располагаются статистически, что определяет реализацию высокой ионной проводимости [1]. Для практического использования необходимо стабилизировать высокопроводящую модификацию структуры до более низких температур, при которых происходит появление протонных дефектов, а также обеспечить получение высокоплотных керамических образцов с малой пористостью.

Одним из способов достижения поставленных целей является метод гетерогенного допирования (создание композитов) [2], который позволяет широко варьировать физико-химические свойства образцов. При анализе фазовой диаграммы системы $\text{BaO}-\text{In}_2\text{O}_3$ в качестве гетерогенного допанта была выбрана фаза $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$, система $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5-\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ является эвтектической с $T_{\text{эвт}} = 1375^\circ\text{C}$ [3].

Композиционные образцы состава $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ ($x = 0.03 - 0.97$) были получены методом *in situ* (одновременный твердофазный синтез компонентов композита из исходных BaCO_3 и In_2O_3) в температурном интервале $800 - 1250^\circ\text{C}$. Методом рентгенофазового анализа (D8 Advance, Bruker, Германия) было подтверждено, что образцы двухфазны, содержат фазы $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (пр. гр. *Ibm2*) и $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ (пр. гр. *Cmm2*) в различных количественных соотношениях.

Керамику получали компактированием полученных порошков методом изостатического прессования (гидравлический пресс ПЛГ-12, LabTools, Россия) в таблетки толщиной 1 – 3 мм и диаметром 7 мм при давлении 7 МПа. Брикеты дополнительно отжигали в течение 10 часов при 1350°C , что ниже температуры эвтектики.

Плотность и пористость композиционных образцов определяли методом гидростатического взвешивания в керосине. Для этого керамику предварительно осушали, взвешивали на воздухе, затем выдерживали в течение суток в керосине, проводили гидростатическое взвешивание в керосине, после чего образец, наполненный керосином, снова взвешивали на воздухе. Из полученных данных

определяли кажущуюся плотность, открытую пористость и общую пористость керамики.

Было установлено, что введение второй фазы даже в малых количествах приводит к получению высокоплотной керамики, что немаловажно для дальнейшего практического использования образцов. Так, керамика на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ без добавки, полученная в тех же условиях, имеет относительную плотность $\sim 85\%$, в то время как для композиционного образца с $x = 0.2$ значения относительной плотности достигают $\sim 95\%$ (Рис. 1).

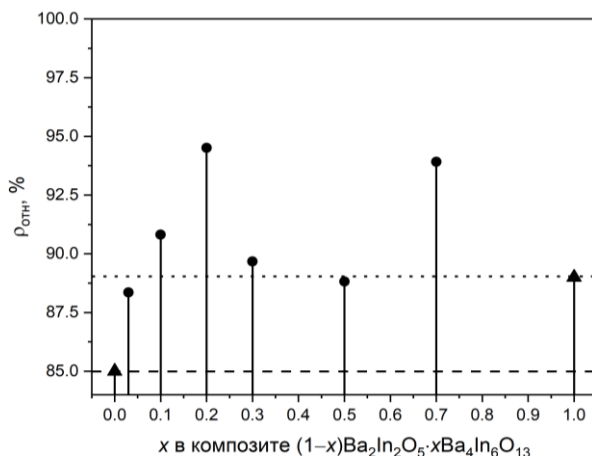


Рисунок 1 – Плотность керамических образцов

Электрические свойства образцов изучали методом импедансной спектроскопии (Z-1000P, Elins, Россия) в диапазоне частот 100 Гц – 1 МГц в интервале температур $T = 200 - 900^\circ\text{C}$ в сухой ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \cdot 10^{-5}$ атм) и влажной ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$ атм) атмосферах. Экспериментально полученные значения удельной электропроводности пересчитывали с учетом поправки на пористость (Рис. 2).

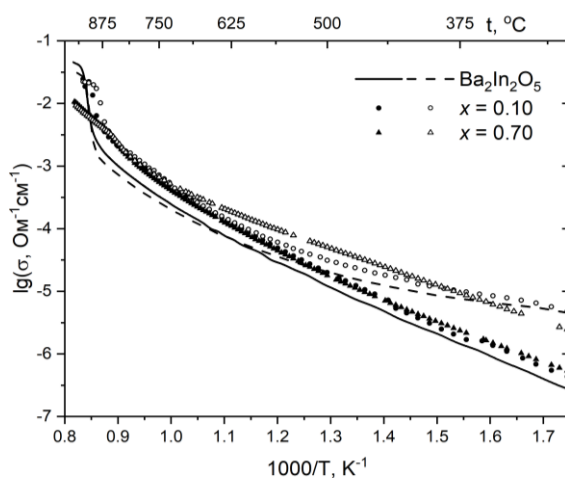


Рисунок 2 – Температурные зависимости общей электропроводности для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и наиболее проводящих композитов

Установлено, что композиционные образцы, как и основная фаза $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, реагируют на изменение влажности атмосферы: электропроводность при температурах ниже 500°C во влажной атмосфере заметно увеличивается за счет проявления протонного переноса. Также показано, что добавление второй фазы приводит к улучшению электрических свойств образцов во влажной атмосфере, в сухой атмосфере изменения незначительны. Наибольший эффект увеличения электропроводности наблюдается для состава с $x = 0.1$ и 0.7 .

Таким образом, композиционная керамика, полученная на основе индатов бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$, характеризуется высокой плотностью и улучшенными электрическими характеристиками по сравнению с керамикой на основе индивидуальных фаз.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ:

1. Zhang G. B., Smyth D. M. Defects and transport of the brownmillerite oxides with high oxygen ion conductivity – $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ // Solid State Ionics. – 1995. – V. 82, № 3–4. – P. 161–172.
2. Kochetova N., Alyabysheva I., Animitsa I. Composite proton-conducting electrolytes in the $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InTaO}_6$ system // Solid State Ionics. – 2017. – V. 306. – P. 118–125.
3. Kalinina T. A., Lykova L. N., Kovba L. M. et al. Phase diagrams of BaO – In_2O_3 system // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 1983. – V. 28, №. 2. – P. 466–470.